(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 24. Januar 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/06259 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation7: C07D 277/74. 277/76, 285/06, 277/36, 239/38, 263/58, 237/18, A01N 43/54, 43/58, 43/76, 43/78, 43/82
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/07519
- (22) Internationales Anmeldedatum:

2. Juli 2001 (02.07.2001)

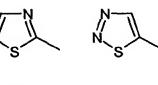
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 13. Juli 2000 (13.07.2000) 100 34 130.6
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

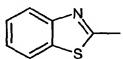
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRAATZ, Udo [DE/DE]; Andreasstr. 22a, 51375 Leverkusen (DE). GALLENKAMP, Bernd [DE/DE]; Paul-Ehrlich-Str. 13, 42113 Wuppertal (DE). MARHOLD, Albrecht [DE/DE]; Carl-Duisberg-Str. 329, 51373 Leverkusen (DE). WOLFRUM, Peter [DE/DE]; Landecker Weg 18, 40789 Monheim (DE). ANDERSCH, Wolfram [DE/DE]; Schlodderdicher Weg 77, 51469 Bergisch Gladbach (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, 42799 Leichlingen (DE). TURBERG, Andreas [DE/DE]; Sinterstr. 86, 42781 Haan (DE). HANSEN, Olaf [DE/DE]; Tannenweg 43, 40764 Langenfeld (DE). HARDER, Achim [DE/DE]; Europaring 54, 51109 Köln (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

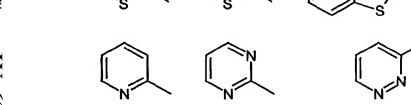
- (54) Title: HETEROCYCLIC FLUOROALKENYL THIOETHERS AND THE USE THEREOF AS PESTICIDES (IV)
- (54) Bezeichnung: HETEROCYCLISCHE FLUORALKENYLTHIOETHER UND IHRE VERWENDUNG ALS PESTIZIDE (IV)

$$Het - S(O)_n - (CH_2)_m - \left\langle \begin{matrix} F \\ CF_2 \end{matrix} \right\rangle$$









(57) Abstract: The invention relates to novel heterocyclic fluoralkenyl thioethers of formula (I) wherein m represents whole numbers from 3 to 10, n represents 0, 1 or 2, and Het represents the following respectively and optionally substituted groupings: The invention also relates to methods for the production thereof and the use of the same as pesticides.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue heterocyclische Fluoralkenylthioether der Formel (I), in welcher m für ganze Zahlen von 3 bis 10 steht, n für 0, 1 oder 2 steht und Het für die folgenden, jeweils gegebenenfalls substituierten Gruppierungen steht: sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.





- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CII, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,

ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

HETEROCYCLISCHE FLUORALKENYLTHIOETHER UND IHRE VERWENDUNG ALS PESTIZIDE (IV)

Die vorliegende Erfindung betrifft neue heterocyclische Fluoralkenylthioether, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

5

10

Es ist bekannt, dass bestimmte heterocyclische Fluoralkenylthioether insektizide, akarizide und/oder nematizide Eigenschaften aufweisen (vgl. z.B. US 3 914 251, US 5 952 359, WO 99/52874, WO 99/52882, JP 10287659 oder JP 11140063). Die Wirksamkeit bzw. Wirkungsbreite dieser Verbindungen ist jedoch, insbesondere bei niedrigen Wirkstoffkonzentrationen und Aufwandmengen, nicht immer ganz zufriedenstellend.

Es wurden neue heterocyclische Fluoralkenylthioether der Formel (I) gefunden,

$$Het -S(O)_n - (CH_2)_m - \left\langle \begin{matrix} F \\ CF_2 \end{matrix} \right\rangle$$

15

in welcher

- m für ganze Zahlen von 3 bis 10 steht,
- 20 n für 0, 1 oder 2 steht und

Het für die folgenden, jeweils gegebenenfalls substituierten Gruppierungen steht:

Weiterhin wurde gefunden, dass man die heterocyclischen Fluoralkenylthioether der Formel (I) erhält, wenn man

a) Mercapto-Derivate der Formel (II)

5

in welcher

Het die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Fluoralkenylhalogeniden der Formel (III)

Hal—
$$(CH_2)_m$$
— $(CF_2)_m$ (III)

in welcher

15

m die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen, vorzugsweise Brom oder Chlor steht,

20

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen Reaktionshilfsmittels umsetzt, wobei die Verbindungen der Formel (II) auch in Form ihrer Salze, vorzugsweise der Alkalimetallsalze, wie insbesondere der Natrium- oder Kaliumsalze, eingesetzt werden können; und gegebenenfalls

25

b) die so erhaltenen erfindungsgemäßen heterocyclischen Fluoralkenylthioether der Formel (Ia)

Het—S—
$$(CH_2)_m$$
— (Ia)

WO 02/06259

PCT/EP01/07519

in welcher

10

Het und m die oben angegebene Bedeutung haben,

5 mit einem Oxidationsmittel gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oxidiert.

- 3 -

Schließlich wurde gefunden, dass die neuen heterocyclischen Fluoralkenylthioether der Formel (I) stark ausgeprägte biologische Eigenschaften besitzen und vor allem zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen, geeignet sind.

Die erfindungsgemäßen heterocyclischen Fluoralkenylthioether sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

- 20 m steht bevorzugt für ganze Zahlen von 3 bis 8.
 - n steht bevorzugt für 0 oder 2.

Het steht bevorzugt für die folgenden, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, C₁-C₈-Alkylsulfinyl, C₁-C₈-Alkylsulfonyl oder C₂-C₈-Alkenyl, gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl oder durch gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch

Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Alkylthio substituiertes 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl mit 1 bis 3 N-, O- oder S-Heteroatomen substituierten Gruppierungen:

m steht besonders bevorzugt für ganze Zahlen von 3 bis 6.

n steht besonders bevorzugt für 0.

5

10

15

20

25

Het

steht besonders bevorzugt für die folgenden, jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder C₂-C₆-Alkenyl, gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl oder jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Thiocyanato oder jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Furyl, Thienyl, Pyrazolyl, Pyridinyl oder Pyrimidinyl substituierten Gruppierungen:

- 5 -

m steht ganz besonders bevorzugt für 4.

5

10

15

20

steht ganz besonders bevorzugt für die folgenden, jeweils gegebenenfalls Het einfach bis zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom oder jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-, i- oder neo-Pentyl, durch Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, durch Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl; Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl, durch gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio und Ethylthio substituiertes Phenyl, oder durch jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio Ethylthio substituiertes Thienyl oder Pyridinyl substituierten und Gruppierungen:

- 6 -

Het steht am meisten bevorzugt für die folgenden, jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, durch Fluor substituiertes Methylthio, oder durch gegebenenfalls durch Chlor substituiertes Phenyl substituierten Gruppierungen:

5

10

15

20

$$S$$
, N oder S .

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen gelten für die Endprodukte und für die Ausgangsund Zwischenprodukte entsprechend. Diese Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Vorzugsbereichen, beliebig kombiniert werden.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß am meisten bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als am meisten bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

In den oben und nachstehend aufgeführten Restedefinitionen sind Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl und Alkenyl auch in Verbindungen mit Heteroatomen wie
Alkoxy - soweit möglich jeweils geradkettig oder verzweigt.

15

Verwendet man beispielsweise 2-Mercaptobenzthiazol und 6,6,5-Trifluorhex-5-enylbromid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

SH + Br-(CH₂)₄-CF=CF₂
$$\xrightarrow{\text{K}_2\text{CO}_3}$$
 $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{CN}}$

Verwendet man beispielsweise 2-(6,6,5-Trifluorhex-5-enylthio)-benzthiazol als Ausgangsstoff und H₂O₂ als Oxidationsmittel, so kann der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

- 8 -

$$S - (CH_2)_4 - CF = CF_2$$

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Mercapto-Derivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert.

Die Mercapto-Derivate der Formel (II) sind bekannt und/oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. z.B. JP 10 287 659) bzw. sind kommer-

Die außerdem beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Fluoralkenylhalogenide sind durch die Formel (III) allgemein definiert. Die Fluoralkenylhalogenide der Formel (III) sind bekannt (vgl. z.B. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 219 (1998); Tetrahedron Lett. 37, 5321 (1996); EP 0 334 796 oder WO 95/4727) oder kommerziell erhältlich.

15

20

25

5

ziell erhältlich.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) kommen inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Anisol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether, Ketone wie Aceton oder Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril; Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan, aber auch Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol.

- 9 -

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen Reaktionshilfsmittels durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Calciumhydroxid, Alkalimetallcarbonate oder Hydrogencarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat oder Natriumhydrogen-carbonat sowie tertiäre Amine, wie Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +200°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen +20°C und +140°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man pro Mol Mercapto-Derivat der Formel (II) im allgemeinen 0,3 bis 3,0 Mol, vorzugsweise einen leichten Überschuss, an Fluoralkenylhalogenid der Formel (III) und gegebenenfalls 0,5 bis 2,0 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 1,0 Mol an Reaktionshilfsmittel ein. Die Reaktionsführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Verfahren.

Als Oxidationsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen alle üblichen zur Schwefeloxidation verwendbaren Oxidationsmittel infrage. Insbesondere geeignet sind Wasserstoffperoxid, organische und anorganische Persäuren, wie beispielsweise Peressigsäure, m-Chlorperbenzoesäure, p-Nitroperbenzoesäure, Magnesiumperoxiphthalsäure, Kaliumperoximonosulfat oder Luftsauerstoff.

5

10

15

20

25

- 10 -

WO 02/06259

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) kommen ebenfalls inerte organische Lösungsmittel infrage. Vorzugsweise verwendet man Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Hexan oder Petrolether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol; Ether, wie Diethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran; Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, oder dipolare aprotische Lösungsmittel, wie Acetonitril, Aceton, Essigsäureethylester oder Dimethylformamid; gegebenenfalls auch in wässrigen Lösungen.

Das erfindungsgemäße Verfahren (b) kann gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Katalysators durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblicherweise
für derartige Schwefeloxidationen gebräuchlichen Metallsalz-Katalysatoren infrage.
Beispielhaft genannt sei in diesem Zusammenhang Ammoniummolybdat und
Natriumwolframat.

15

5

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +120°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und +100°C.

20

25

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man pro Mol an Verbindung der Formel (Ia) im allgemeinen 0,8 bis 1,2 Mol, vorzugsweise äquimolare Mengen Oxidationsmittel ein, wenn man die Oxidation des Schwefels auf der Sulfoxidstufe unterbrechen will. Zur Oxidation zum Sulfon setzt man pro Mol an Verbindung der Formel (Ia) im allgemeinen 1,8 bis 3,0 Mol, vorzugsweise doppelt molare Mengen an Oxidationsmittel ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Endprodukte erfolgt nach üblichen Verfahren.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warm-30 blütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

5

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

10

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp..

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

15 Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.

25 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp..

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp..

- 12 -

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella occidentalis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.

25

30

5

10

15

20

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp.,

Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

5

WO 02/06259

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp..

15

20

10

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp..

- Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp..
- Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Nematoden, wie z.B. gegen Meloidogyne

- 14 -

incognita-Larven sowie zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie z.B. gegen die Larven des Meerrettichblattkäfers (Phaedon cochleariae) einsetzen.

In entsprechenden Aufwandmengen zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen auch fungizide Eigenschaften.

5

10

15

20

25

30

Die erfindunsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide und Mikrobizide, beispielsweise als Fungizide, Antimykotika und Bakterizide verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Sproß, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren

- 15 -

Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

25

30

15

20

5

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder

5

10

15

20

25

30

gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders Als Eigenschaften ("Traits") hervorgehoben werden. werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus Thuringiensis (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und

PCT/EP01/07519

Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

10

15

20

5

WO 02/06259

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel I bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

25

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

30

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln,

- 18 -

also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

5

10

15

20

25

30

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospho-

5

15

25

lipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-%
Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

20 Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

Fungizide:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloro-

- 20 -

picrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,

Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

10

15

5

Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox,

Guazatin,

20 Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione.

25

Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,

5 Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,

Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin,
Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb,
Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil,
Pyroquilon, Pyroxyfur,

Quinconazol, Quintozen (PCNB),

15

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolylfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

Uniconazol,

25 Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

Dagger G,

30

OK-8705,

OK-8801,

α-(1,1-Dimethylethyl)-β-(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

5

 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor- β -propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy- α -methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

10 α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

(5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,

15 (E)-α-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,

 $\label{lem:carbonyl} $$ {2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbamins \"aure-1-isopropylester$

20 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,

1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,

1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,

25

1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,

1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,

30 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,

WO 02/06259

1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol, 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol, 5 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid, 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid, 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat, 10 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid, 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid, 15 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol, 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol, 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-β-D-glycopyranosyl)-α-D-glucopyranosyl]-amino]-4-20 methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril, 2-Aminobutan, 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril, 25 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,

2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,

30 2-Phenylphenol(OPP),

| 3, | 4 | Dichlor-1 | L-[4- | (difluor | methoxy |)-phenyl | []-1F | [-pyrro | l-2,5- | dion, |
|----|---|-----------|-------|----------|---------|----------|-------|---------|--------|-------|
|----|---|-----------|-------|----------|---------|----------|-------|---------|--------|-------|

- 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
- 5 3-(1,1-Dimethylpropyl)-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
 - 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
 - 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,

4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,

- 8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,
- 15 8-Hydroxychinolinsulfat,

10

25

- 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
- bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,

20 cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,

- cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholinhydrochlorid,
- Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
 - Kaliumhydrogencarbonat,
- 30 Methantetrathiol-Natriumsalz,

WO 02/06259

20

30

- Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,

 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
- 5 Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
 - $N\hbox{-}(2,3\hbox{-}Dichlor\hbox{-}4\hbox{-}hydroxyphenyl)\hbox{-}1\hbox{-}methyl\hbox{-}cyclohexancarboxamid.}$
- N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid, 10
 - N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
 - N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
- N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 - N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 - N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
- N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,
 - N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
- 25 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
 - N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,
 - O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
- O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,

- 26 -

S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,

spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on.

5

10

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb,
Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin,
Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,

20

25

- 27 -

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,

5 Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopfthora spp., Eprinomectin, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim,
Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate,
Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate,
Flufenoxuron, Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan,
Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,

15 Granuloseviren

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin, IKI 220,

20

Kernpolyederviren

Lambda-cyhalothrin, Lufenuron

- Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, Monocrotophos,
- Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

10

5

Ribavirin

Salithion, Sebufos, Selamectin, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos, S1812,

15

20

30

Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thetacypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

25 YI 5302

Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

(1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanyliden)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

ester

| | (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat | | | | | | | |
|-----|--|--|--|--|--|--|--|--|
| ē | 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin | | | | | | | |
| 5 | 2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol | | | | | | | |
| | 2-(Acetlyoxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion | | | | | | | |
| 10 | 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid | | | | | | | |
| | 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid | | | | | | | |
| 1.5 | 3-Methylphenyl-propylcarbamat | | | | | | | |
| 15 | 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol | | | | | | | |
| 20 | 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon | | | | | | | |
| 20 | 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon | | | | | | | |
| 25 | 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon | | | | | | | |
| 25 | Bacillus thuringiensis strain EG-2348 | | | | | | | |
| | Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid | | | | | | | |
| 30 | Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl- | | | | | | | |

[3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid

Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd

5

Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat

N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin

10 N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid

N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin

15 N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid

N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat

20

25

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

10

15

25

30

5

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

- 32 -

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp..

10

15

20

25

30

WO 02/06259

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta-sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.)

- 33 -

vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

20

25

30

5

10

Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich bei günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von pathogenen Endoparasiten die bei Menschen und in der Tierhaltung und
Tierzucht bei Nutz-, Zucht-, Zoo-, Labor-, Versuchs- und Hobbytieren vorkommen. Sie
sind dabei gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien der Schädlinge sowie gegen
resistente und normal sensible Arten wirksam. Durch die Bekämpfung der pathogenen
Endoparasiten sollen Krankheit, Todesfälle und Leistungsminderungen (z.B. bei der
Produktion von Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden,
so daß durch den Einsatz der Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist. Zu den pathogenen Endoparasiten zählen Cestoden, Trematoden,
Nematoden, Acantocephalen insbesondere:

Aus der Ordnung der Pseudophyllidea z.B.: Diphyllobothrium spp., Spirometra spp., Schistocephalus spp., Ligula spp., Bothridium spp., Diphlogonoporus spp..

Aus der Ordnung der Cyclophyllidea z.B.: Mesocestoides spp., Anoplocephala spp., Paranoplocephala spp., Moniezia spp., Thysanosomsa spp., Thysaniezia spp., Avitellina spp., Stilesia spp., Cittotaenia spp., Andyra spp., Bertiella spp., Taenia spp., Echinococcus spp., Hydatigera spp., Davainea spp., Raillietina spp., Hymenolepis spp., Echinolepis spp., Echinocotyle spp., Diorchis spp., Dipylidium spp., Joyeuxiella spp., Diplopylidium spp..

10

5

Aus der Unterklasse der Monogenea z.B.: Gyrodactylus spp., Dactylogyrus spp., Polystoma spp..

Aus der Unterklasse der Digenea z.B.: Diplostomum spp., Posthodiplostomum spp.,

Schistosoma spp., Trichobilharzia spp., Ornithobilharzia spp., Austrobilharzia spp.,

Gigantobilharzia spp., Leucochloridium spp., Brachylaima spp., Echinostoma spp.,

Echinoparyphium spp., Echinochasmus spp., Hypoderaeum spp., Fasciola spp.,

Fasciolides spp., Fasciolopsis spp., Cyclocoelum spp., Typhlocoelum spp.,

Paramphistomum spp., Calicophoron spp., Cotylophoron spp., Gigantocotyle spp.,

Fischoederius spp., Gastrothylacus spp., Notocotylus spp., Catatropis spp., Plagiorchis spp., Prosthogonimus spp., Dicrocoelium spp., Eurytrema spp., Troglotrema spp.,

Paragonimus spp., Collyriclum spp., Nanophyetus spp., Opisthorchis spp., Clonorchis spp. Metorchis spp., Heterophyes spp., Metagonimus spp..

Aus der Ordnung der Enoplida z.B.: Trichuris spp., Capillaria spp., Trichinella spp., Trichinella spp..

Aus der Ordnung der Rhabditia z.B.: Micronema spp., Strongyloides spp..

Aus der Ordnung der Strongylida z.B.: Stronylus spp., Triodontophorus spp., Oesophagodontus spp., Trichonema spp., Gyalocephalus spp., Cylindropharynx spp.,

10

20

25

Poteriostomum spp., Cyclococercus spp., Cylicostephanus spp., Oesophagostomum spp., Chabertia spp., Stephanurus spp., Ancylostoma spp., Uncinaria spp., Bunostomum spp., Globocephalus spp., Syngamus spp., Cyathostoma spp., Metastrongylus spp., Dictyocaulus spp., Muellerius spp., protostrongylus spp., Neostrongylus spp., Cystocaulus spp., Pneumostrongylus spp., Spicocaulus spp., Elaphostrongylus spp., Parelaphostrongylus spp., Crenosoma spp., Paracrenosoma spp., Angiostrongylus spp., Aelurostrongylus spp., Filaroides spp., Parafilaroides spp., Trichostrongylus spp., Haemonchus spp., Ostertagia spp., Marshallagia spp., Cooperia spp., Nematodirus spp., Hyostrongylus spp., Obeliscoides spp., Amidostomum spp., Ollulanus spp..

Aus der Ordnung der Oxyurida z.B.: Oxyuris spp., Enterobius spp., Passalurus spp., Syphacia spp., Aspiculuris spp., Heterakis spp..

Aus der Ordnung der Ascaridia z.B.: Ascaris spp., Toxascaris spp., Toxocara spp., Parascaris spp., Anisakis spp., Ascaridia spp..

Aus der Ordnung der Spirurida z.B.: Gnathostoma spp., Physaloptera spp., Thelazia spp., Gongylonema spp., Habronema spp., Parabronema spp., Draschia spp., Draschia spp., culus spp..

Aus der Ordnung der Filariida z.B.: Stephanofilaria spp., Parafilaria spp., Setaria spp., Loa spp., Dirofilaria spp., Litomosoides spp., Brugia spp., Wuchereria spp., Onchocerca spp..

Aus der Ordnung der Gigantorhynchida z.B.: Filicollis spp., Moniliformis spp., Macracanthorhynchus spp., Prosthenorchis spp..

Zu den Nutz- und Zuchttieren gehören Säugetiere wie z.B. Rinder, Pferde, Schafe,

Schweine, Ziegen, Kamele, Wasserbüffel, Esel, Kaninchen, Damwild, Rentiere,

Pelztiere wie z.B. Nerze, Chinchilla, Waschbär, Vögel wie z.B. Hühner, Gänse, Puten,

- 36 -

Enten, Strauße, Süß- und Salzwasserfische wie z.B. Forellen, Karpfen, Aale, Reptilien, Insekten wie z.B. Honigbiene und Seidenraupe.

Zu Labor- und Versuchstieren gehören Mäuse, Ratten, Meerschweinchen, Goldhamster, Hunde und Katzen.

Zu den Hobbytieren gehören Hunde und Katzen.

Die Anwendung kann sowohl prophylaktisch als auch therapeutisch erfolgen.

10

5

Die Anwendung der Wirkstoffe erfolgt direkt oder in Form von geeigneten Zubereitungen enteral, parenteral, dermal, nasal, durch Behandlung der Umgebung oder mit Hilfe wirkstoffhaltiger Formkörper wie z.B. Streifen, Platten, Bänder, Halsbänder, Ohrmarken, Gliedmaßenbänder, Markierungsvorrichtungen.

15

20

Die enterale Anwendung der Wirkstoffe geschieht z.B. oral in Form von Pulver, Tabletten, Kapseln, Pasten, Tränken, Granulaten, oral applizierbaren Lösungen, Suspensionen und Emulsionen, Boli, medikiertem Futter oder Trinkwasser. Die dermale Anwendung geschieht z.B. in Form des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen) oder Aufgießens (pour-on and spot-on). Die parenterale Anwendung geschieht z.B. in Form der Injektion (intramusculär, subcutan, intravenös, intraperitoneal) oder durch Implantate.

Geeignete Zubereitungen sind:

25

Lösungen wie Injektionslösungen, orale Lösungen, Konzentrate zur oralen Verabreichung nach Verdünnung, Lösungen zum Gebrauch auf der Haut oder in Körperhöhlen, Aufgußformulierungen, Gele;

Emulsionen und Suspension zur oralen oder dermalen Anwendung sowie zur Injektion; halbfeste Zubereitungen;

25

30

Formulierungen bei denen der Wirkstoff in einer Salbengrundlage oder in einer Öl in Wasser oder Wasser in Öl Emulsionsgrundlage verarbeitet ist;

Feste Zubereitungen wie Pulver, Premixe oder Konzentrate, Granulate, Pellets, Tabletten, Boli, Kapseln; Aerosole und Inhalate, wirkstoffhaltige Formkörper.

Injektionslösungen werden intravenös, intramuskulär und subcutan verabreicht.

Injektionslösungen werden hergestellt, indem der Wirkstoff in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst wird und eventuell Zusätze wie Lösungsvermittler, Säuren, Basen, Puffersalze, Antioxidantien, Konservierungsmittel zugefügt werden. Die Lösungen werden steril filtriert und abgefüllt.

Als Lösungsmittel seien genannt: Physiologisch verträgliche Lösungsmittel wie Wasser, Alkohole wie Ethanol, Butanol, Benzylalkohol, Glycerin, Propylenglykol, Polyethylenglykole, N-Methyl-pyrrolidon, sowie Gemische derselben.

Die Wirkstoffe lassen sich gegebenenfalls auch in physiologisch verträglichen pflanzlichen oder synthetischen Ölen, die zur Injektion geeignet sind, lösen.

Als Lösungsvermittler seien genannt: Lösungsmittel, die die Lösung des Wirkstoffs im Hauptlösungsmittel fördern oder sein Ausfallen verhindern. Beispiele sind Polyvinylpyrrolidon, polyoxyethyliertes Rhizinusöl, polyoxyethylierte Sorbitanester.

Konservierungsmittel sind: Benzylalkohol, Trichlorbutanol, p-Hydroxybenzoesäureester, n-Butanol.

Orale Lösungen werden direkt angewendet. Konzentrate werden nach vorheriger Verdünnung auf die Anwendungskonzentration oral angewendet. Orale Lösungen und

5

10

15

20

25

30

- 38 -

Konzentrate werden wie oben bei den Injektionslösungen beschrieben hergestellt, wobei auf steriles Arbeiten verzichtet werden kann.

Lösungen zum Gebrauch auf der Haut werden aufgeträufelt, aufgestrichen, eingerieben, aufgespritzt oder aufgesprüht. Diese Lösungen werden wie oben bei den Injektionslösungen beschrieben hergestellt.

Es kann vorteilhaft sein, bei der Herstellung Verdickungsmittel zuzufügen. Verdickungsmittel sind: Anorganische Verdickungsmittel wie Bentonite, kolloidale Kieselsäure, Aluminiummonostearat, organische Verdickungsmittel wie Cellulosederivate, Polyvinylalkohole und deren Copolymere, Acrylate und Metacrylate.

Gele werden auf die Haut aufgetragen oder aufgestrichen oder in Körperhöhlen eingebracht. Gele werden hergestellt indem Lösungen, die wie bei den Injektionslösungen beschrieben hergestellt worden sind, mit soviel Verdickungsmittel versetzt werden, daß eine klare Masse mit salbenartiger Konsistenz entsteht. Als Verdickungsmittel werden die weiter oben angegebenen Verdickungsmittel eingesetzt.

Aufgieß-Formulierungen werden auf begrenzte Bereiche der Haut aufgegossen oder aufgespritzt, wobei der Wirkstoff die Haut durchdringt und systemisch wirkt.

Aufgieß-Formulierungen werden hergestellt, indem der Wirkstoff in geeigneten hautverträglichen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen gelöst, suspendiert oder emulgiert wird. Gegebenenfalls werden weitere Hilfsstoffe wie Farbstoffe, resorptionsfördernde Stoffe, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Haftmittel zugefügt.

Als Lösungsmittel seien genannt: Wasser, Alkanole, Glycole, Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Glycerin, aromatische Alkohole wie Benzylalkohol, Phenylethanol, Phenoxyethanol, Ester wie Essigester, Butylacetat, Benzylbenzoat, Ether wie Alkylenglykolalkylether wie Dipropylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, aromatische und/oder

25

30

aliphatische Kohlenwasserstoffe, pflanzliche oder synthetische Öle, DMF, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, 2,2-Dimethyl-4-oxy-methylen-1,3-dioxolan.

Farbstoffe sind alle zur Anwendung am Tier zugelassenen Farbstoffe, die gelöst oder suspendiert sein können.

Resorptionsfördernde Stoffe sind z.B.DMSO, spreitende Öle wie Isopropylmyristat, Dipropylenglykolpelargonat, Silikonöle, Fettsäureester, Triglyceride, Fettalkohole.

Antioxidantien sind Sulfite oder Metabisulfite wie Kaliummetabisulfit, Ascorbinsäure, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Tocopherol.

Lichtschutzmittel sind z.B. Novantisolsäure.

Haftmittel sind z.B. Cellulosederivate, Stärkederivate, Polyacrylate, natürliche Polymere wie Alginate, Gelatine.

Emulsionen können oral, dermal oder als Injektionen angewendet werden.

20 Emulsionen sind entweder vom Typ Wasser in Öl oder vom Typ Öl in Wasser.

Sie werden hergestellt, indem man den Wirkstoff entweder in der hydrophoben oder in der hydrophilen Phase löst und diese unter Zuhilfenahme geeigneter Emulgatoren und gegebenenfalls weiterer Hilfsstoffe wie Farbstoffe, resorptionsfördernde Stoffe, Konservierungsstoffe, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, viskositätserhöhende Stoffe, mit dem Lösungsmittel der anderen Phase homogenisiert.

Als hydrophobe Phase (Öle) seien genannt: Paraffinöle, Silikonöle, natürliche Pflanzenöle wie Sesamöl, Mandelöl, Rizinusöl, synthetische Triglyceride wie Capryl/Caprinsäure-biglycerid, Triglyceridgemisch mit Pflanzenfettsäuren der Kettenlänge C₈₋₁₂ oder anderen speziell ausgewählten natürlichen Fettsäuren, Partialglyceridge-

10

20

mische gesättigter oder ungesättigter eventuell auch hydroxylgruppenhaltiger Fettsäuren, Mono- und Diglyceride der C_8/C_{10} -Fettsäuren.

Fettsäureester wie Ethylstearat, Di-n-butyryl-adipat, Laurinsäurehexylester, Dipropylen-glykolpelargonat, Ester einer verzweigten Fettsäure mittlerer Kettenlänge mit gesättigten Fettalkoholen der Kettenlänge C₁₆-C₁₈, Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Capryl/Caprinsäureester von gesättigten Fettalkoholen der Kettenlänge C₁₂-C₁₈, Isopropylstearat, Ölsäureoleylester, Ölsäuredecylester, Ethyloleat, Milchsäureethylester, wachsartige Fettsäureester wie künstliches Entenbürzeldrüsenfett, Dibutylphthalat, Adipinsäurediisopropylester, letzterem verwandte Estergemische u.a.

Fettalkohole wie Isotridecylalkohol, 2-Octyldodecanol, Cetylstearyl-alkohol, Oleyl-alkohol.

Fettsäuren wie z.B. Ölsäure und ihre Gemische.

Als hydrophile Phase seien genannt:

Wasser, Alkohole wie z.B. Propylenglycol, Glycerin, Sorbitol und ihre Gemische.

Als Emulgatoren seien genannt: nichtionogene Tenside, z.B. polyoxyethyliertes Rizinusöl, polyoxyethyliertes Sorbitan-monooleat, Sorbitanmonostearat, Glycerinmonostearat, Polyoxyethylstearat, Alkylphenolpolyglykolether;

ampholytische Tenside wie Di-Na-N-lauryl-ß-iminodipropionat oder Lecithin;

anionaktive Tenside, wie Na-Laurylsulfat, Fettalkoholethersulfate, Mono/Dialkylpoly-glykoletherorthophosphorsäureester-monoethanolaminsalz;

30 kationaktive Tenside wie Cetyltrimethylammoniumchlorid.

10

15

25

30

Als weitere Hilfsstoffe seien genannt: Viskositätserhöhende und die Emulsion stabilisierende Stoffe wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose und andere Cellulose- und Stärke-Derivate, Polyacrylate, Alginate, Gelatine, Gummi-arabicum, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Copolymere aus Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid, Polyethylenglykole, Wachse, kolloidale Kieselsäure oder Gemische der aufgeführten Stoffe.

Suspensionen können oral, dermal oder als Injektion angewendet werden. Sie werden hergestellt, indem man den Wirkstoff in einer Trägerflüssigkeit gegebenenfalls unter Zusatz weiterer Hilfsstoffe wie Netzmittel, Farbstoffe, resorptionsfördernde Stoffe, Konservierungsstoffe, Antioxidantien Lichtschutzmittel suspendiert.

Als Trägerflüssigkeiten seien alle homogenen Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische genannt.

Als Netzmittel (Dispergiermittel) seien die weiter oben angegebene Tenside genannt.

Als weitere Hilfsstoffe seien die weiter oben angegebenen genannt.

Halbfeste Zubereitungen können oral oder dermal verabreicht werden. Sie unterscheiden sich von den oben beschriebenen Suspensionen und Emulsionen nur durch ihre höhere Viskosität.

Zur Herstellung fester Zubereitungen wird der Wirkstoff mit geeigneten Trägerstoffen gegebenenfalls unter Zusatz von Hilfsstoffen vermischt und in die gewünschte Form gebracht.

Als Trägerstoffe seien genannt alle physiologisch verträglichen festen Inertstoffe. Als solche dienen anorganische und organische Stoffe. Anorganische Stoffe sind z.B. Kochsalz, Carbonate wie Calciumcarbonat, Hydrogencarbonate, Aluminiumoxide, Kieselsäuren, Tonerden, gefälltes oder kolloidales Siliciumdioxid, Phosphate.

Organische Stoffe sind z.B. Zucker, Zellulose, Nahrungs-und Futtermittel wie Milchpulver, Tiermehle, Getreidemehle und -schrote, Stärken.

5 Hilfsstoffe sind Konservierungsstoffe, Antioxidantien, Farbstoffe, die bereits weiter oben aufgeführt worden sind.

Weitere geeignete Hilfsstoffe sind Schmier- und Gleitmittel wie z.B. Magnesiumstearat, Stearinsäure, Talkum, Bentonite, zerfallsfördernde Substanzen wie Stärke oder quervernetztes Polyvinylpyrrolidon, Bindemittel wie z.B. Stärke, Gelatine oder linerares Polyvinylpyrrolidon sowie Trockenbindemittel wie mikrokristalline Cellulose.

10

15

Die Wirkstoffe können in den Zubereitungen auch in Mischung mit Synergisten oder mit anderen Wirkstoffe, die gegen pathogene Endoparasiten wirken, vorliegen. Solche Wirkstoffe sind z.B. L-2,3,5,6-Tetrahydro-6-phenyl-imidazothiazol, Benzimidazol-carbamate, Pyrantel.

Anwendungsfertige Zubereitungen enthalten die Wirkstoffe in Konzentrationen von 20 10 ppm - 20 Gewichtsprozent, bevorzugt von 0,1-10 Gewichtsprozent.

Zubereitungen die vor Anwendung verdünnt werden, enthalten die Wirkstoffe in Konzentrationen von 0,5-90 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 50 Gewichtsprozent.

Im allgemeinen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, Mengen der erfindungsgemäßen Mischung von etwa 10 bis etwa 100 mg Wirkstoff je kg Körpergewicht pro Tag zur Erzielung wirksamer Ergebnisse zu verabreichen. Bevorzugt sind 10 bis 50 mg Wirkstoffmischung je kg Körpergewicht.

In den Mitteln wird im allgemeinen ein Gewichtsverhältnis von Praziquantel bzw. Epsiprantel zu Depsipeptid wie 1 zu 1 bis 10 bevorzugt 1 zu 1 bis 2 ganz besonders bevorzugt 1 zu 1 eingehalten.

5 Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

10

15

25

Käfer wie

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

20 Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende

Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere
und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

- 44 -

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

5 Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge,
Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und
-türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz
allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

15

20

30

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen

5

20

25

30

- 45 -

ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organischchemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittel-

WO 02/06259

- 46 -

PCT/EP01/07519

gemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches durch ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

10

15

20

25

30

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung

15

20

25

30

Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällem vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch- chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

- 48 -

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid und Triflumuron, sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolylfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

5

25

30

Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflußkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit

anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-*n*-butylzinnlaurat, Tri-*n*-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid,
Triethylzinnchlorid, Tri-*n*-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid,
Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)wismutchlorid, Tri-*n*-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und
Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

15

10

5

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie

20 2-tert.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

Fungizide wie

Benzo[b]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluor-folpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolylfluanid und Azole wie Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

30 Molluskizide wie

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

- 50 -

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

5

15

30

4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyldistannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wäßrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wäßriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte

- 51 -

Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

5

10

20

25

30

Die Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

15 Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. Buthus occitanus.

> Aus der Ordnung der Acarina z.B. Argas persicus, Argas reflexus, Bryobia ssp., Dermanyssus gallinae, Glyciphagus domesticus, Ornithodorus moubat, Rhipicephalus sanguineus, Trombicula alfreddugesi, Neutrombicula autumnalis, Dermatophagoides pteronissimus, Dermatophagoides forinae.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. Aviculariidae, Araneidae.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. Pseudoscorpiones chelifer, Pseudoscorpiones cheiridium, Opiliones phalangium.

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp..

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus spp..

- 52 -

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus.

- Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalies, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa.
- Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. Acheta domesticus.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Kalotermes spp., Reticulitermes spp.

15

20

25

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. Lepinatus spp., Liposcelis spp.

Aus der Ordnung der Coleptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

- 53 -

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

10

15

5

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckchen und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

- 54 -

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

5 (Verfahren a)

Zu einer Lösung von 3,3 g (20 mMol) 2-Mercaptobenzthiazol in 40 ml Acetonitril fügt man 8,3 g (60 mMol) Kaliumcarbonat und anschließend 4,8 g (22 mMol) 6,6,5-Trifluorhex-5-enylbromid zu. Nach 5-stündigem Erhitzen unter Rückfluss gibt man das Reaktionsgemisch auf Wasser und extrahiert das Produkt mit Essigester. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel im System Dichlormethan/Cyclohexan (2:1) gereinigt.

Man erhält 4,0 g (65,9% der Theorie) 2-(6,6,5-Trifluorhex-5-enylthio)-benzthiazol vom logP (pH 2,3) = 4,83.

Beispiele 2 und 3

10

15

20

SO—
$$(CH_{\overline{2}})_{\overline{4}}$$
— $CF=CF_2$
SO $_{\overline{2}}$ — $(CH_2)_{\overline{4}}$ — $CF=CF_2$

(Beispiel 3)

(Verfahren b)

(Beispiel 2)

Zu einer Lösung von 2,0 g (6,6 mMol) 2-(6,6,5-Trifluorhex-5-enylthio)-benzthiazol (Beispiel 1) in 20 ml Eisessig tropft man bei 55 – 60°C 1,8 g (18,6 mMol) 35%iges Wasserstoffperoxid zu. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden bei 60°C gerührt, abgekühlt und mit eiskalter Natronlauge auf pH6 gestellt. Das Gemisch wird mehrmals mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Natriumhydrogensulfit peroxidfrei gewaschen und eingeengt. Das so erhaltene

WO 02/06259

5

Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie an Kieselgel im System Dichlormethan/Cyclohexan (2:1) aufgetrennt.

Als erste Fraktion erhält man 0,9 g (40,7% der Theorie) 2-(6,6,5-Trifluorhex-5-enylsulfonyl)-benzthiazol (Beispiel 3) vom logP (pH 2,3) = 3,36.

Als zweite Fraktion erhält man 0,5 g (23,7% der Theorie) 2-(6,6,5-Trifluorhex-5-enylsulfinyl)-benzthiazol (Beispiel 2) vom Schmelzpunkt 60°C.

Analog Beispiel 1 bis 3 bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung werden die in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Verbindungen der Formel (I) erhalten:

Het—
$$S(O)_n$$
— $(CH_2)_m$ — CF_2

| Bsp Nr. | Het | n | m | logP (pH2) |
|---------|-----|----|---|------------|
| 4 | CI | 0 | 4 | 5.17 |
| 5 | S | 0~ | 4 | 3.49 |
| 6 | CI | 2 | 4 | 4.12 |

| Bsp Nr. | Het | n | m | logP (pH2) |
|---------|-----|---|---|------------|
| 7 | S | 2 | 4 | 2,43 |
| 8 | N | 0 | 4 | 3.15 |
| 9 | | 0 | 4 | 4.40 |
| 10 | Br | 0 | 4 | 4.33 |
| 11 | N | 2 | 4 | 1.95 |
| 12 | Br | 2 | 4 | 2.56 |
| 13 | Br | 1 | 4 | 2.09 |
| 14 | CI | 0 | 4 | 4.66 |
| 15 | CI | 2 | 4 | 3.15 |
| 16 | CI | 0 | 4 | 4.37 |

- 57 **-**

| Bsp Nr. | Het | n | \mathbf{m} | logP (pH2) |
|---------|---------------------|---|--------------|------------|
| 17 | CF ₃ S N | 0 | 4 | 5.62 |

Die Bestimmung der logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V. A8 durch HPLC (Gradientenmethode, Acetonitril/0,1 % wäßrige Phosphorsäure).

- 58 -

Beispiel A

10

15

20

25

Meloidogyne-Test

5 Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid bzw. 4 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Gefäße werden mit Sand, Wirkstofflösung, Meloidogyne incognita-Ei-Larvensuspension und Salatsamen gefüllt. Die Salatsamen keimen und die Pflänzchen entwickeln sich. An den Wurzeln entwickeln sich die Gallen.

Nach der gewünschten Zeit wird die nematizide Wirkung an Hand der Gallenbildung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass keine Gallen gefunden wurden; 0% bedeutet, dass die Zahl der Gallen an den behandelten Pflanzen der der unbehandelten Kontrolle entspricht.

Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 20 ppm z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 1, 6, 8, 11, 12, 14 und 15 eine Wirkung von 100%; die Verbindung des Herstellungsbeispiels 10 von 98% und die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 3 und 13 von 90%, jeweils nach 14 Tagen.

- 59 -

Beispiel B

Phaedon-Larven-Test

5 Lösungsmittel: 30 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichkäfers (Phaedon cochleariae) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden.

20

10

15

Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 1, 5, 8, 9 und 14 eine Abtötung von 100 % nach 7 Tagen.

- 60 -

Beispiel C

Test mit Boophilus microplus resistent (SP-resistenter Parkhurst-Stamm/I)

5 Testtiere: adulte gesogene Weibchen

Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

20 mg Wirkstoff werden in 1 ml Dimethylsulfoxid gelöst, geringere Konzentrationen werden durch Verdünnen mit destilliertem Wasser hergestellt.

10 adulte Boophilus microplus res. werden in die zu testende Wirkstoffzubereitung 1 Minute eingetaucht. Nach Überführung in Plastikbecher und Aufbewahrung in einem klimatisierten Raum wird der Abtötungsgrad bestimmt.

Dabei bedeutet 100 %, dass alle Zecken abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Zecken abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 100 ppm z.B. die Verbindung des Herstellungsbeispiels 8 eine Abtötung von 100 %.

WO 02/06259

- 61 -

PCT/EP01/07519

Beispiel D

Test mit Boophilus microplus resistent (SP-resistenter Parkhurst-Stamm/II)

5 Testtiere:

adulte gesogene Weibchen

Lösungsmittel:

Dimethylsulfoxid

20 mg Wirkstoff werden in 1 ml Dimethylsulfoxid gelöst, geringere Konzentrationen werden durch Verdünen im gleichen Lösungsmittel hergestellt.

10

15

20

Der Test wird in 5-fach-Bestimmung durchgeführt. 1 µl der Lösungen wird in das Abdomen injiziert, die Tiere in Schalen überführt und in einem klimatisierten Raum aufbewahrt. Die Wirkstoffkontrolle erfolgt nach 7 Tagen auf Ablage fertiler Eier. Eier, deren Fertilität nicht äußerlich sichtbar ist, werden in Glasröhrchen bis zum Larvenschlupf im Klimaschrank aufbewahrt. Eine Wirkung von 100 % bedeutet, dass keine Zecke fertile Eier gelegt hat.

Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffmenge von 20 µg pro Tier z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 4, 5, 8 und 12 jeweils eine Abtötung von 100 %. Die Verbindung des Herstellungsbeispiels 10 zeigt bei einer Wirkstoffkonzentration von 20 ppm eine Abtötung von 100 %.

- 62 -

Beispiel E

10

15

20

Nippostrongylus brasiliensis in-vitro

5 Testtiere: Adulte Nippostrongylus brasiliensis

Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

Nippostrongylus brasiliensis Würmer werden aus dem Dünndarm weiblicher Wistar Ratten isoliert und in wässrigem 0,9 % NaCl, enthaltend 20 μg / ml Sisomycin und 2 μg/ml Canesten, gesammelt. Die Inkubation beider Wurmgruppen (männlichen / weiblichen Geschlechtes) wird in 1,0 ml Medium durchgeführt, welches für die Bestimmung der Acetylcholinesterase Aktivität herangezogen wird. Die Inkubationsbedingungen und die Bestimmung der Enzymaktivität wurde in Martin et al., Pesticide Science (1996) 48, 343 – 349 beschrieben. Die Verbindungen werden im angegebenen Lösungsmittel gelöst (10 mg auf 0,5 ml) und auf die gewünschte Konzentration gebracht. Die Kontrollen enthalten lediglich das Lösungsmittel.

Die Vitalität der Würmer wird durch die Aktivität der Acetylcholinesterase charakterisiert, die von den Würmern aktiv in das Inkubationsmedium sezerniert wurde. Die Einteilung der Acetylcholinesterase Aktivität folgt der oben erwähnten Arbeit von Martin et al. (1996). Dabei bedeuten 0 keine, 1 schwache, 2 gute und 3 volle Aktivität (<50%, 50-75%, >75%, 100% Enzyminhibierung).

Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 100 ppm z.B. die Verbindung des Herstellungsbeispiels 4 eine schwache Wirkung, die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 5, 8, 10 und 12 eine gute Wirkung.

- 63 -

Beispiel F

Trichinella spiralis in-vitro

5 Testtiere:

10

15

Trichinella spiralis Larven

Lösungsmittel:

Dimethylsulfoxid

Trichinella spiralis - Larven werden aus dem Skelettmuskeln und Muskeln unterhalb der Haut von SPF/CFW1 Mäusen isoliert und in wässrigem 0,9 % NaCl, enthaltend 20 μ g / ml Sisomycin, gesammelt. Pro Bestimmung werden 20 Larven in 2 ml einer Nährlösung inkubiert (20 g/l Bacto Casitone, 10 g/l Hefeextrakt, 5 g/l Glukose, 0,8 g/l KH₂PO₄, 0,8 g K₂HPO₄; 10 μ g/ml Sisomycin und 1 μ g/ml Canesten; pH = 7,2).

Die Inkubation und Bestimmung wurde in Martin et al., Pesticide Science (1996) 48, 343 – 349 beschrieben. 10 mg der Testverbindung werden in 0,5 ml des angegebenen Lösungsmittels gelöst und soviel der erhaltenen Lösung zum Inkubationsmedium gegeben, daß die gewünschte Konzentration erreicht wird. Die Kontrollen enthalten lediglich das Lösungsmittel.

- Nach einer Inkubationzeit von 5 Tagen bei einer Temperatur von 19°C wird der Versuch beendet. Die anthelmintische Aktivität einer Substanz wird in 4 Stufen eingeteilt. Dabei bedeutet 0 keine, 1 schwache, 2 gute und 3 volle Aktivität (<50%, 50-75 %, >75 %, 100 % der Larven tot).
- Bei diesem Test zeigen bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 100 ppm z.B. die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 8, 10 und 12 eine gute Wirkung, die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 4 und 5 zeigten in diesem Test zeigt bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 100 ppm keine Wirkung.

Patentansprüche

Verbindungen der Formel (I) 1.

Het—
$$S(O)_n$$
— $(CH_2)_m$ — F
 CF_2

5

in welcher

für ganze Zahlen von 3 bis 10 steht, m

10

für 0, 1 oder 2 steht und \mathbf{n}

Het

für die folgenden, jeweils gegebenenfalls substituierten Gruppierungen steht:

15

Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 2. 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

20

a) Mercapto-Derivate der Formel (II)

> Het - SH (II)

10

15

20

25

in welcher

Het die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

mit Fluoralkenylhalogeniden der Formel (III)

$$Hal - (CH2)m - (III)$$

$$CF2$$

in welcher

m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen, vorzugsweise Brom oder Chlor steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines basischen Reaktionshilfsmittels umsetzt, wobei die Verbindungen der Formel (II) auch in Form ihrer Salze, vorzugsweise der Alkalimetallsalze, wie insbesondere der Natrium- oder Kaliumsalze, eingesetzt werden können; und gegebenenfalls

b) die so erhaltenen erfindungsgemäßen heterocyclischen Fluoralkenylthioether der Formel (Ia)

$$\mathsf{Het} \mathbf{--} \mathsf{S} \mathbf{--} (\mathsf{CH}_2)_\mathsf{m} \mathbf{---} \mathsf{CF}_2 \tag{Ia}$$

in welcher

Het und m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

mit einem Oxidationsmittel gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oxidiert.

15

20

- 3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
- 5 m für ganze Zahlen von 3 bis 8 steht,
 - n für 0 oder 2 steht, und

Het für die folgenden, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, C₁-C₈-Alkylsulfinyl, C₁-C₈-Alkylsulfonyl oder C₂-C₈-Alkenyl, gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl oder durch gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Alkylthio substituiertes 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl mit 1 bis 3 N-, O- oder S-Heteroatomen substituierten Gruppierungen steht:

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass

für die folgenden, jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich

oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, jeweils gegebenenfalls

verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Thiocyanato oder jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschie-

den durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Furyl, Thienyl, Pyriazolyl, Pyri-

m für ganze Zahlen von 3 bis 6 steht,

5

n für 0 steht, und

Het

10

einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl oder C₂-C₆-Alkenyl gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl oder jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder

20

15

dinyl oder Pyrimidinyl substituierten Gruppierungen steht:

 Verbindungen der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass

m für 4 steht, und

Het

5

10

15

20

für die folgenden, jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom oder jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n-, i- oder neo-Pentyl durch Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, durch Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl; Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl, durch gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio und Ethylthio substituiertes Phenyl, oder durch jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, Thiocyanato, jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio und Ethylthio substituiertes Thienyl oder Pyridinyl substituierten Gruppierungen steht:

25

- Verbindungen der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass
- 5 Het für die folgenden, jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, durch Fluor substituiertes Methylthio, oder durch gegebenenfalls durch Chlor substituiertes Phenyl substituierten Gruppierungen steht:

20

25

- 7. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 und üblichen Streckmitteln.
- 15 8. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen.
 - 9. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder ein Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Anspruch 7 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.
 - 10. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

- 70 -

11. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln.

· · :

Ir Itonal Application No PCT/EP 01/07519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 CO7D277/74 CO7D C07D277/76 C07D277/36 C07D239/38 CO7D285/06 C07D263/58 C07D237/18 A01N43/58 A01N43/54 A01N43/76 A01N43/78 A01N43/82 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 CO7D A01N Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages 1 - 11χ WO 99 52874 A (HATANO KOJI ;SHIKITA SHOJI (JP); NARITA ISAMU (JP); TANAKA TATSUMI) 21 October 1999 (1999-10-21) cited in the application the whole document page 26 -page 35; tables 7,11,13,15,19,20 WO 86 07590 A (FMC CORP) 1-11 χ 31 December 1986 (1986-12-31) the whole document page 2, line 10 - line 15 page 5, line 6 Further documents are listed in the continuation of box C. χ Patent family members are listed in annex. χ ° Special categories of cited documents: *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 16/10/2001 9 October 2001 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Kollmannsberger, M

Ir iional Application No
PCT/EP 01/07519

| | | PCT/EP 01/0/519 |
|------------|---|-----------------------|
| | ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | |
| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Х | WO 95 24403 A (DOWLING ALAN JOHN ;SILLARS NAN CATHERINE (GB); SMITH ALISON MARY () 14 September 1995 (1995-09-14) the whole document page 181; examples VII,XVI,XVII page 15; table VII page 57 -page 59; tables XVI,XVII | 1-11 |
| X | WO 92 17463 A (ICI PLC) 15 October 1992 (1992-10-15) the whole document page 2; table I | 1-11 |
| X | WO 92 17457 A (ICI PLC) 15 October 1992 (1992-10-15) the whole document page 3 -page 4; table I | 1-11 |
| X | WO 99 52882 A (MORIMOTO MASAYUKI ;TSUBATA KENJI (JP); NISHIDA TATEKI (JP); ONISHI) 21 October 1999 (1999-10-21) cited in the application the whole document page 33; table 5 | 1-11 |
| P,X | WO 01 02378 A (BAYER AGROCHEM KK ;SHIBUYA KATSUHIKO (JP); OTSU YUICHI (JP); ABE T) 11 January 2001 (2001-01-11) the whole document page 16 -page 21; examples | 1-11 |
| | | 100 |
| | * | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

Information on patent family members

ir Itonal Application No
PCT/EP 01/07519

| | | | | | 017 [.] | 01/0/519 |
|--|---|---------------------|--|---|--|--|
| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | | Publication date |
| WO 9952874 | Α | 21-10-1999 | WO JP | 9952874 11349557 | | 21-10-1999 21-12-1999 |
| WO 8607590 | A | 31–12–1986 | AU AU BR CA CN | 601656 6122986 8606746 1277668 86104207 | A A A1 A | 13-09-1990 13-01-1987 13-10-1987 11-12-1990 01-04-1987 |
| | | | DK EP HU HU OA WO | 84387 0228447 42424 204022 8484 8607590 | A1 A2 B A | 19-02-1987 15-07-1987 28-07-1987 28-11-1991 29-07-1988 31-12-1986 |
| | | | ZA JP MX US | 8604637 63500037 9249 4952580 | A T A | 24-02-1988 07-01-1988 01-12-1993 28-08-1990 |
| WO 9524403 | A | 14-09-1995 | AUU BG BRA CCZEEP WUUPROKSSUUS | 649 685242 1816495 62809 100900 9507042 2182520 1143958 9602632 9600123 20790 0749433 963539 9524403 74902 9510197 245904 11686 963776 281267 316175 116399 114896 5705516 5912243 5952359 | B2 A B1 A A A A A A A A A A A A A A A A A | 29-05-1998 15-01-1998 25-09-1995 31-08-2000 31-07-1997 09-09-1997 14-09-1995 26-02-1997 11-12-1996 15-04-1997 29-03-2000 27-12-1996 09-09-1996 14-09-1995 28-02-1997 14-10-1997 01-04-2000 20-02-1997 07-11-1996 24-11-1997 23-12-1996 30-01-2001 09-04-1997 06-01-1998 15-06-1999 |
| W0 9217463 | A | 15-10-1992 | AU BR CA CZ EP WO JP MX OA US ZW | 1542892 9205230 2083691 9203525 0507464 0532722 9217463 5509335 9201398 9716 5273988 3692 | A A1 A1 A1 A1 T A1 A | 02-11-1992 31-08-1993 29-09-1992 17-03-1993 07-10-1992 24-03-1993 15-10-1992 22-12-1993 01-10-1992 30-08-1993 28-12-1993 |

Information on patent family members

II tional Application No
PCT/EP 01/07519

| Patent document cited in search report | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---------------------|----|----------------------------|---------------------|
| WO 9217457 A | 15-10-1992 | AU | 1374892 A | 02-11-1992 |
| | | BR | 9204822 A | 13-07-1993 |
| | | CA | 2082508 A1 | 29-09-1992 |
| | | CZ | 9203522 A3 | 17-03-1993 |
| | | EP | 0506270 A1 | 30-09-1992 |
| | | EP | 0533870 A1 | 31-03-1993 |
| | | WO | 9217457 A1 | 15-10-1992 |
| | | HU | 62760 A2 | 2806-1993 |
| | | MX | 9201424 A1 | 01-10-1992 |
| | | OA | 9718 A | 30-08-1993 |
| | | US | 5246938 A | 21-09-1993 |
| | | ZW | 3392 A1 | 28-10-1992 |
| WO 9952882 A | 21-10-1999 | AU | 3169199 A | 01-11-1999 |
| | | WO | 9952882 A1 | 21-10-1999 |
| | | JP | 2000001481 A | 07-01-2000 |
| WO 0102378 A | 11-01-2001 | JP | 2001019685 A | 23-01-2001 |
| WC 0102070 /t | 11 01 1001 | ÄÜ | 5242000 A | 22-01-2001 |
| | | WO | 0102378 A1 | 11-01-2001 |

ionales Aktenzeichen

PCT/EP 01/07519 A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES I PK 7 C07D277/74 C07D277/76 C07D239/38 C07D285/06 C07D277/36 C07D263/58 C07D237/18 A01N43/54 A01N43/58 A01N43/76 A01N43/78 A01N43/82 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07D A01N IPK 7 Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie^o Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. χ 1 - 11WO 99 52874 A (HATANO KOJI ;SHIKITA SHOJI (JP); NARITA ISAMU (JP); TANAKA TATSUMI) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument Seite 26 -Seite 35; Tabellen 7,11,13,15,19,20 1 - 11χ WO 86 07590 A (FMC CORP) 31. Dezember 1986 (1986-12-31) das ganze Dokument Seite 2, Zeile 10 - Zeile 15 Seite 5, Zeile 6 Siehe Anhang Patentfamilie Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Χ Χ 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* ätteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) O' Veröffentlichung, die sich auf eine m\u00fcndliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Ma\u00dfnahmen bezieht
 Ver\u00f6fentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Priorit\u00e4tsdatum ver\u00f6fentlicht worden ist *& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherchs Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 16/10/2001 9. Oktober 2001 Name und Poslanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter

Kollmannsberger, M

Europäisches Palentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

In onales Aktenzeichen
PCT/EP 01/07519

| ENE UNTERLAGEN WEIL ERFORDERICH UNTER ANGABE der IN Betracht kommon WLING ALAN JOHN ; SILLARS); SMITH ALISON MARY () 5 (1995-09-14) t ele VII,XVI,XVII | enden Telle Betr. Anspruch Nr. 1-11 |
|---|--|
| WLING ALAN JOHN ;SILLARS); SMITH ALISON MARY () 5 (1995-09-14) | |
|); SMITH ALISON MARY () 5 (1995-09-14) t | 1–11 |
| VII | |
| (1992–10–15) t | 1-11 |
| (1992-10-15) t | 1-11 |
| DA TATEKI (JP); ÓNISHI) (1999-10-21) erwähnt t | 1–11 |
| TSU YUICHI (JP); ABE T) 2001-01-11) t | 1-11 |
| | VII 9; Tabellen XVI,XVII I PLC) (1992-10-15) t I I PLC) (1992-10-15) t Tabelle I RIMOTO MASAYUKI ;TSUBATA DA TATEKI (JP); ONISHI) (1999-10-21) erwähnt t 5 YER AGROCHEM KK ;SHIBUYA TSU YUICHI (JP); ABE T) 2001-01-11) t 1; Beispiele |

Angaben zu Verötfentlichungen, die zur seiben Patentramilie genoren

Ini nales Aktenzeichen
PCT/EP 01/07519

| Im Re | cherchenbericht | \neg | Datum der | | Mitglied(er) der | Datum der |
|-------|-------------------|--------|------------------|--|--|--|
| | es Patentdokument | | Veröffentlichung | | Patentfamilie | Veröffentlichung |
| WO ! | 9952874 | Α | 21-10-1999 | WO JP | 9952874 A1 11349557 A | 21-10-1999 21-12-1999 |
| WO : | 8607590 | Α | 31-12-1986 | AU BR CA CN DK EP HU OA WO ZA JP MX US | 601656 B2 6122986 A 8606746 A 1277668 A1 86104207 A 84387 A 0228447 A1 42424 A2 204022 B 8484 A 8607590 A1 8604637 A 63500037 T 9249 A 4952580 A | 13-09-1990 13-01-1987 13-10-1987 11-12-1990 01-04-1987 19-02-1987 15-07-1987 28-07-1987 28-11-1991 29-07-1988 31-12-1986 24-02-1988 07-01-1988 01-12-1993 28-08-1990 |
| WO | 9524403 | A | 14-09-1995 | AP AUU BG BR CCZEEG FIOU PROKSSSUSSUSSUSSUSSUSSUSSUSSUSSUSSUSSUSSUSS | 649 A 685242 B2 1816495 A 62809 B1 100900 A 9507042 A 2182520 A1 1143958 A 9602632 A3 9600123 A 20790 A 0749433 A1 963539 A 9524403 A1 74902 A2 9510197 T 245904 B1 11686 A ,B 963776 A 281267 A 316175 A1 116399 B1 114896 A3 5705516 A 5912243 A 5952359 A | 29-05-1998 15-01-1998 25-09-1995 31-08-2000 31-07-1997 09-09-1997 14-09-1995 26-02-1997 11-12-1996 15-04-1997 29-03-2000 27-12-1996 09-09-1996 14-09-1995 28-02-1997 14-10-1997 01-04-2000 20-02-1997 07-11-1996 24-11-1997 23-12-1996 30-01-2001 09-04-1997 06-01-1998 15-06-1999 14-09-1999 |
| WO | 9217463 | Α | 15-10-1992 | AU BR CZ EP WO JP MX OA US ZW | 1542892 A 9205230 A 2083691 A1 9203525 A3 0507464 A1 0532722 A1 9217463 A1 5509335 T 9201398 A1 9716 A 5273988 A 3692 A1 | 02-11-1992 31-08-1993 29-09-1992 17-03-1993 07-10-1992 24-03-1993 15-10-1992 22-12-1993 01-10-1992 30-08-1993 28-12-1993 28-10-1992 |

Angaben zu Veromentlichungen, die zur seiden Patentramilie genoren

in nales Aktenzeichen
PCT/EP 01/07519

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|---|--|
| WO 9217457 A | 15-10-1992 | AU 1374892 A BR 9204822 A CA 2082508 A1 CZ 9203522 A3 EP 0506270 A1 EP 0533870 A1 WO 9217457 A1 HU 62760 A2 MX 9201424 A1 OA 9718 A US 5246938 A ZW 3392 A1 | 02-11-1992 13-07-1993 29-09-1992 17-03-1993 30-09-1992 31-03-1993 15-10-1992 28-06-1993 01-10-1992 30-08-1993 21-09-1993 28-10-1992 |
| WO 9952882 A | 21-10-1999 | AU 3169199 A WO 9952882 A1 JP 2000001481 A | 01-11-1999 21-10-1999 07-01-2000 |
| WO 0102378 A | 11-01-2001 | JP 2001019685 A AU 5242000 A WO 0102378 A1 | 23-01-2001 22-01-2001 11-01-2001 |